

①

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 51/20

C 07 c, 57/14

DEUTSCHES PATENTAMT



②

Deutsche Kl.:

12 o, 14

12 o, 21

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2005 969

Aktenzeichen: P 20 05 969.2

Anmeldetag: 10. Februar 1970

Offenlegungstag: 26. August 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Pöhler, Günter, Dr.-Ing.;  
Friedrichsen, Wilhelm, Dr.; 6700 Ludwigshafen;  
Göhre, Otto, Dr., 6901 Wilhelmsfeld

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2005 969

ORIGINAL INSPECTED

8. 71 109 835/1665

5/100

Unsere Zeichen: O.Z. 26 608      MI/Fe

6700 Ludwigshafen, den 9.2.1970

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren  
und Dicarbonsäureanhydriden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden, insbesondere von Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid durch Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Benzol bzw. o-Xylol oder Naphthalin, mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an Vanadin-pentoxid enthaltenden Festbettkatalysatoren bei 350 bis 500 °C in der Gasphase.

Dieses Verfahren, soweit es nicht die hier beschriebene und beanspruchte Verbesserung betrifft, ist allgemein bekannt und wird in zahlreichen, meist durch den Katalysator bedingten Varianten großtechnisch ausgeführt.

All diesen Verfahrensweisen ist gemeinsam, daß ein Gemisch aus Luft als Sauerstoff enthaltendem Gas und dem zu oxydierenden Kohlenwasserstoff durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet wird, in welchen sich der fest angeordnete Katalysator befindet. Die Außenwand der Rohre wird mittels eines strömenden Wärmeaustauschmediums - meist einer Salzschnmelze - auf der dem jeweiligen System entsprechenden Reaktionstemperatur gehalten.

Dieses Verfahren hat in all seinen Ausführungsformen den Nachteil, daß sich störende Nebenprodukte bilden, welche sich von den gewünschten Verfahrensprodukten nur schwer abtrennen lassen. Diese Nebenprodukte, insbesondere Aldehyde oder speziell Phthalid bei der Phthalsäureanhydridherstellung, beeinträchtigen die Qualität der Hauptprodukte schon in sehr geringer Konzentration.

Das Problem, die Entstehung der Nebenprodukte zu verhindern oder ihre Bildung zumindest weitgehend zurückzudrängen, konnte bisher noch nicht befriedigend gelöst werden. Führt man die Gesamtreaktion unter schärferen Bedingungen aus - etwa bei höheren Temperaturen, mit wirksameren Katalysatoren und/oder bei längeren Verweilzeiten - vermindert sich zwar erwartungsgemäß die Menge der Nebenprodukte, jedoch sinkt auch die Ausbeute am Hauptprodukt, so daß der Nachteil hierbei insgesamt noch größer wird.

Bekanntlich entsteht im ersten Drittel der Katalysatorschicht nach Eintritt des Luft-Kohlenwasserstoff-Gemisches die höchste Temperatur, die als hot spot bezeichnet wird. Man ist bestrebt, die Temperatur der Salzsäuremelze zwischen etwa 380 und 430 °C zu halten, damit der hot spot 500 °C nicht übersteigt.

Bei einer niedrigen Belastung des Katalysators, z. B. 2000 - 4000 l Luft pro Stunde und Rohr, wird man auf diese Weise reine Produkte erhalten. Um aber eine sehr lange Lebensdauer des Katalysators zu gewährleisten, wird man vorteilhaft einen hot spot von etwa 460 - 475 °C wählen. Man kann aber den Katalysator wesentlich höher belasten. Um dabei einwandfreie Produkte zu erzielen, ist es notwendig, die Salzbadtemperatur zu erhöhen, um einen höheren hot spot zu erreichen, der meist über 500 °C liegt. Dabei findet aber eine starke Verbrennung, ein Ausbeuteabfall und eine Verringerung der Lebensdauer des Katalysators statt.

Daraus ist ersichtlich, daß mit einer Temperaturerhöhung allein zu große Nachteile verbunden sind.

Es wurde nun wider Erwarten gefunden, daß das Auftreten der geschilderten Nachteile vermieden wird, wenn man die Reaktion zunächst weitgehend isotherm und sodann adiabatisch ablaufen läßt.

Vorzugsweise führt man die Reaktion im Röhrenreaktor bei einer Temperatur des Wärmeaustauschmittels von  $T_1 = 380$  bis  $430$  °C

isotherm soweit, daß 1 bis 20, besonders 2 bis 15 Gew.-% des eingesetzten Kohlenwasserstoffes noch unverändert bleiben. Danach beendet man die Reaktion adiabatisch, also ohne Abführung der Reaktionswärme, bei der Eingangstemperatur  $T_2 = T_1$  oder zweckmäßig, nach einer Zwischenkühlung, bei der Eingangstemperatur  $T_2 = T_1 - 5$  bis  $150^\circ\text{C}$ .

Der optimale Kohlenwasserstoff-Restgehalt nach dem isothermen Teil der Reaktion lässt sich unschwer durch Variation der Temperatur  $T_1$  einstellen. Es sei hierbei erwähnt, daß die Begriffe isotherm und adiabatisch auch im vorliegenden Falle nur als Näherungsbegriffe zu verstehen sind, da sich eine streng isotherme bzw. adiabatische Reaktionsführung nicht verwirklichen lässt, besonders natürlich nicht bei großtechnischen Verfahren.

Zur isothermen Reaktionsführung ist die Verwendung eines Röhrenreaktors unerlässlich, nicht hingegen im adiabatischen Teil, bei welchem ein sogenannter Schachtofen genügt, der nur aus einem mit Katalysator gefüllten Reaktionsraum besteht.

Das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung eröffnet neben anderen Vorteilen die Möglichkeit, mit einem wesentlich kürzeren Röhrenreaktor zu arbeiten, dessen Röhren etwa 10 bis 50 % kürzer sind wie diejenigen bei Verwendung eines Röhrenreaktors allein. Dadurch wird das Gesamtaggregate Röhrenreaktor/Schachtofen nicht nur erheblich billiger als ein Röhrenreaktor ungefähr gleicher Leistung, sondern es genügt auch besser den Erfordernissen eines großtechnischen Dauerbetriebes, weil z. B. die Temperaturregelung und auch der Katalysatorwechsel einfacher und schneller zu bewerkstelligen sind. Um Reaktionszeit und -weg im Röhrenreaktor möglichst zu verkürzen, empfiehlt es sich auch, das Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisch vor Eintritt in den Reaktor auf eine Temperatur über  $100^\circ\text{C}$ , besonders von  $150$  bis  $400^\circ\text{C}$ , vorzuerhitzen. Es können auch mehrere Röhrenreaktoren mit einem Schachtofen verbunden werden.

Für den Schachtofen gilt im Prinzip, daß sein Querschnitt gleich der Summe der Querschnitt der Einzelröhren ist und

daß er so hoch mit Katalysator gefüllt ist wie das ersetzte Stück der Rohrlänge, d. h. die Katalysatormenge bleibt bei Verwendung ein und des selben Katalysators etwa gleich der Menge, die man für den herkömmlichen Röhrenofen benötigen würde. Dies ist jedoch nur eine allgemeine Regel. Im allgemeinen verwendet man im Schachtofen die 1 1/2- bis 10-fache Menge Katalysator gegenüber der Katalysatormenge im Röhrenofen. Je wirksamer der Katalysator ist, desto kleiner kann die Menge im Schachtofen gewählt werden.

Hinsichtlich der Katalysatoren gleicht das erfindungsgemäße Verfahren den bekannten Methoden zur Herstellung von Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase an Festbettkontakten.

Bevorzugt wird die Verwendung von Trägerkatalysatoren. Das Verhältnis der Vanadinpentoxidgehalte vom Katalysator im Röhrenreaktor zum Katalysator im Schachtofen kann etwa zwischen 1 : 1 und 1 : 6, vorteilhaft zwischen 1 : 1,1 und 1 : 3 variieren. Ebenso kann der Katalysator im Schachtofen eine größere Schichtdicke der aktiven Schicht z. B. im Verhältnis 1 : 1,2 bis 1 : 3 aufweisen. Ferner mag sich für den Schachtofenkatalysator eine kleinere Körnung empfehlen, um die aktive Oberfläche des Katalysators zu vergrößern. Um den Gesamtdruck zu verringern, verwendet man zweckmäßig im Röhrenofen Kugeln mit größerem Durchmesser als im Schachtofen.

Um eine einheitliche Strömung der Reaktionsgase zu erhalten, muß man den Gasstrom gleichmäßig über dessen Gesamtquerschnitt verteilen, damit sich an Stellen stärkeren Druckes keine Kanäle im Katalysatorraum ausbilden. Diese Verteilung ist bei kleineren Querschnitten naturgemäß einfacher, weshalb man statt eines Schachtofens mit sehr großem Querschnitt auch zwei oder drei mit entsprechend kleineren Querschnitten verwenden kann. Ebenso ist es möglich, den Schachtofen in mehrere Reaktionsräume längs zu unterteilen.

Besonders wichtige Beispiele für Oxydationsreaktionen, bei denen sich Ausbeute und Reinheit des gewünschten Verfahrens-

produktes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verbessern lassen, sind die partielle Oxydation von Naphthalin und vor allem o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid und daneben auch von 1,2,4-Trialkylbenzolen oder  $\beta$ -Alkyl-naphthalinen zu Trimellithsäure (-anhydrid) und von Benzol zu Maleinsäureanhydrid mit Luft als Sauerstoff enthaltendem Gas.

Im Falle der Herstellung von Phthalsäure-, Trimellithsäure- und Maleinsäureanhydrid wird hauptsächlich die Bildung von Verbindungen mit Phthalid- bzw.  $\gamma$ -Hydroxycrotonsäurelactonstruktur zurückgedrängt. Phthalid als Nebenprodukt des Phthalsäureanhydrids ist vor allem in seiner Eigenschaft als monofunktionelle Verbindung störend, da es den Kettenabbruch bei Polykondensationen des Phthalsäureanhydrids mit bifunktionellen Alkoholen bewirkt. Außerdem verschlechtern andere nicht durchoxydierte Produkte, wie Aldehyde, den Hitzefarbstest.

Die Luft/Kohlenwasserstoffgemische haben die übliche Zusammensetzung, und zwar etwa 40 bis 60 g/Nm<sup>3</sup>; bevorzugt arbeitet man unterhalb der Explosionsgrenze.

Als Katalysatoren kommen Vanadinverbindungen in Betracht, die in einer Schmelze von Ammonrhodanid gelöst sind. Vorteilhaft kommen hauptsächlich Vanadinpentoxid enthaltende Trägerkatalysatoren auf inerten Stoffen in Betracht. Das Vanadin kann in Form von Oxalaten, Formiaten, Acetaten, Chloriden, Sulfaten oder als Ammonsalz, Aminsatz, Amidinsalz oder als Ester der Vanadinsäure sowie als Komplexsalz organischer oder anorganischer Säuren verwendet werden.

Als Träger verwendet man vorzugsweise nicht poröse Stoffe mit einer inneren Oberfläche bis zu 3 m<sup>2</sup>/g. Man kann auch porige Stoffe mit einer inneren Oberfläche von etwa 30 - 400 m<sup>2</sup>/g verwenden. Es kommen folgende Stoffe in Betracht: Porzellan, natürliche oder künstliche Silikate, wie Aluminium-, Magnesium-, Zink- oder Zirkonsilikat sowie Siliciumcarbid, Magnesiumoxid, Bimsstein, Kieselsäure, Quarz, Titandioxid (Anatas oder Rutil), Chromoxid, Tonerde oder Gemische d. ser. Die Träger können auch vor ihrer Verwendung gesintert oder geschmolzen sein, wie z. B.

die Silikate oder die Tonerde. Die Träger verwendet man im allgemeinen in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 4 - 12 mm. Auch als Körner, Pillen, Kegel, Ringe oder Sterne sind sie geeignet. Man kann auch die Trägersubstanz mit der Vanadinverbindung vermischen und formen. Besonders geeignet sind Vanadinpentoxid und Titandioxid in der aktiven Masse enthaltende Trägerkatalysatoren von etwa 4 bis 12 mm Teilchendurchmesser. Solche Katalysatoren, die sich hervorragend zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und Naphthalin eignen, sind z. B. in der französischen Patentschrift 1 480 078 beschrieben. Die aktive Masse setzt sich hierbei vorteilhaft aus 2 bis 25 Gew.-% Vanadinpentoxid und 98 bis 75 % Titandioxid sowie eventuell Spuren weiterer Metallverbindungen zusammen. Der Anteil der aktiven Masse am Gesamtgewicht des Katalysators soll etwa 1 bis 12 % betragen, wobei hierunter der Anteil des Vanadinpentoxids 3 % nicht übersteigen soll.

Als weitere Zusätze zu der katalytischen Masse haben sich die Verbindungen von Zirkon, Lithium, Aluminium und Phosphor, letztere zweckmäßig als Phosphorsäure, in einer Menge von etwa 0,05 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 20 %, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bewährt. Man kann dem Katalysator ferner noch Verbindungen wie Zinn, Chrom, Molybdän, Wolfram, Silber, Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt in einer Menge von 0,2 bis 25 %, insbesondere 0,2 bis 15 %, zugeben.

Man verwendet Röhrenofen mit Rohrlängen von 1 1/2 bis 3 m und einem Durchmesser von 25 bis 40 mm. Pro Reaktionsrohr und Stunde leitet man etwa 4000 bis 20 000 l des Kohlenwasserstoff-Luftgemisches durch den Reaktor.

Als Wärmeaustauschmedien für den Röhrenreaktor eignen sich vornehmlich Salzschnmelzen, z. B. Schnmelzen von Mischungen aus Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Diese Schnmelzen verwendet man auch bei den herkömmlichen Verfahrensweisen, so daß sich nähere Ausführungen hierüber erübrigen.

Es ist bemerkenswert, daß die erfindungsgemäße Weiterreaktion

nicht auf Kosten einer Totaloxydation des Hauptproduktes geht, sondern daß die Nebenprodukte niederen Oxydationsgrades zu den Säuren oder Anhydriden oxydiert werden.

Die folgenden Beispiele sind Modellversuche, da sich Versuche an großtechnischen Anlagen schlecht durchführen lassen.

#### Beispiel 1

Man leitet pro Stunde 8500 l eines auf 300 °C erhitzten o-Xylol/Luft-Gemisches, welches pro Normkubikmeter Luft 340 g 98 %iges o-Xylol enthält, durch ein mit Katalysator K<sub>1</sub> gefülltes Rohr von 2 m Länge und 25 mm lichter Weite. Dieses Rohr befindet sich in einem auf 390 °C gehaltenem Salzbad. (Füllmenge: 1 l Katalysator).

Das Reaktionsgas, welches noch 10 % o-Xylol enthält, wird sodann auf 350 °C abgekühlt und einem Rohr von 20 cm Höhe und 45 mm lichte Weite zugeführt, welches mit Katalysator K<sub>2</sub> gefüllt ist. (Füllmenge: 2,5 l Katalysator).

Die übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert 111 g Phthalsäureanhydrid aus 100 g o-Xylol, in welchem kein Phthalid nachweisbar ist.

Der Katalysator K<sub>1</sub> bestand aus 7,8 mm großen Kugeln aus gebranntem Magnesiumsilikat als Träger, die mit 6 % ihres Gesamtgewichts einer aktiven Masse, die sich aus 17 Gewichtsteilen Vanadinpentoxid und 266 Gewichtsteilen Anatas zusammensetzte.

Der Katalysator K<sub>2</sub> unterschied sich von K<sub>1</sub> nur durch den kleineren Kugeldurchmesser von 6 mm. Die aktive Masse wurde in beiden Fällen aus einer Mischung aus 85 Gewichtsteilen Formamid, 375 Gewichtsteilen Oxalsäure, 17 Gewichtsteilen Vanadinpentoxid und 266 Gewichtsteilen Anatas in einer Dragiertrommel auf die 300 °C heißen Kugeln aufgebracht.



Beispiel 2

Man leitet pro Stunde 8500 l eines auf 380 °C erhitzten o-Xylol/Luft-Gemisches, welches pro Normkubikmeter Luft 340 g 98 %iges o-Xylol enthält, durch ein mit Katalysator  $K_1'$  gefülltes Rohr von 1,60 m Länge und 25 mm lichter Weite. Dieses Rohr befindet sich in einem 400 °C heißen Salzbad. (Füllmenge: 0,8 l Katalysator).


Das Reaktionsgas, welches noch 17 % o-Xylol enthält, wird sodann auf 330 °C abgekühlt und einem Rohr von 45 cm Länge und 48 mm Durchmesser zugeführt, welches mit Katalysator  $K_2'$  gefüllt ist. (Füllmenge: 7 l Katalysator).

Die übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert 111 g Phthalsäureanhydrid aus 100 g o-Xylol. Phthalid war nicht mehr nachweisbar.

Die Katalysatoren  $K_1'$  und  $K_2'$  gleichen den Katalysatoren  $K_1$  und  $K_2$  von Beispiel 1 bis auf den Unterschied, daß die katalytische Masse noch 2 Gewichtsteile Phosphorsäure (aufgebracht als Dihydrogenammonphosphat) enthielt und die Kugeln im Röhrenofen nur 5 % Masse und die im Schachtofen nur 7 % Masse beschichtet waren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden durch Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an Vanadinpentoxid enthaltenden Festbettkatalysatoren bei 350 bis 500 °C in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion zunächst weitgehend isotherm und sodann adiabatisch ablaufen lässt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion im isothermen Teil so führt, daß hierbei 1 bis 20 Gew.-% des eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffs unverändert bleiben.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur  $T_1$  des Wärmeaustauschmittels im isothermen Teil zwischen 380 und 430 °C liegt, und daß die Eingangstemperatur  $T_2$  des adiabatischen Teiles der Reaktion die Beziehung  $T_2 = T_1 - 5$  bis 150 °C gibt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den adiabatischen Teil der Reaktion in einem Schachtofen vornimmt.

 Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG